



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 195 10 768 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 01 B 31/18

C 08 J 11/02
C 10 B 53/00
C 10 J 3/68
// C08J 11/10 (C08L
69/00)C08G 84/20,
64/40

⑯ Aktenzeichen: 195 10 768.3
⑯ Anmeldetag: 24. 3. 95
⑯ Offenlegungstag: 26. 9. 96

DE 195 10 768 A 1

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Meurer, Kurt-Peter, Dr., Antwerpen, BE; Osselaer,
Tony van, Dr., Belsele, BE; Hinz, Jürgen, Dr.,
Brascchaat, BE; Vaes, Johan, Kalmthout, BE;
Denecker, Gabriel, Dr., Heide-Kalmthout, BE; Vos,
Stefaan de, Gravenwezel, BE; Hooftman, Ignace,
Kruibeke, BE; Seynave, Jan, Brasschaat, BE

⑯ Verfahren zur Herstellung von Kohlenmonoxid aus den Nebenprodukten die bei der Herstellung von Bisphenol-A anfallen

⑯ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochreinem Kohlenmonoxid aus den im Bisphenol-Prozeß anfallenden Restharzanteilen und Abluftmengen sowie Leichtsiederabfällen.

DE 195 10 768 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Kohlenmonoxid mit hohem Reinheitsgrad (Reinheit: > 98 Vol.-%) aus den im Bisphenol-Prozeß anfallenden Restharzanteilen, Abluftmengen und Leichtsiederabfällen. Das auf diese Weise hergestellte, hochreine Kohlenmonoxid wird z. B. als Rohstoff dem Polycarbonat-Prozeß zugeführt.

Die Herstellung von hochreinem Kohlenmonoxid, z. B. für die Herstellung von Polycarbonat, ist bekannt.

Die Herstellungswege für in der Industrie eingesetztes Kohlenmonoxid laufen über die Kohle-Druckvergasung bei 8 MPa unter Einwirkung von Sauerstoff bei hohen Temperaturen, durch partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen unter Einwirkung von Sauerstoff bei Temperaturen von 1500 bis 1800°C oder mit auto-thermischen bzw. anderen katalytischen Reformerverfahren.

Die Herstellung von Bisphenol A (BPA) ist bekannt (z. B. DE-A-42 13 872). In allen Bisphenol-A-Verfahren — nach dem HCl-Verfahren oder den modernen Ionen-austauscherverfahren — entstehen Restharzmengen von 3% bis 10%, bezogen auf hergestelltes Bisphenol A.

Alle Bisphenolverfahren und halogenfrei arbeitenden Polycarbonatprozesse haben zudem Abluft und Leichtsiederabfälle, die ebenfalls einer Verbrennungsanlage zugeführt werden müssen.

Es wurde nun gefunden, daß man Bisphenol-A-Rückstände (BPA-Restharz, BPA-Abluft und BPA-Leichtsiederabfälle), die bei der BPA-Herstellung anfallen, in der Weise chemisch/thermisch umsetzen kann, daß hochreines Kohlenmonoxid gewonnen wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung von Kohlenmonoxid mit einem Reinheitsgrad > (größer) 98 Vol.-% aus Bisphenol-A-Rückständen, dadurch gekennzeichnet, daß die Bisphenol-A-Rückstände thermisch bei einer Temperatur von 1000 bis 1600°C, und einem Druck von 20 bis 80 bar gespalten werden.

Das erfindungsgemäß hergestellte Kohlenmonoxid kann zur Herstellung z. B. von Phosgen eingesetzt werden, welches z. B. zur Herstellung von Polycarbonat durch Umsetzung mit Bisphenol A oder mit Aminen zu Isocyanaten verwendet wird.

Durch den Einbau des Kohlenmonoxids über z. B. Phosgen in Polycarbonat oder in anderen Prozessen werden neben dem Verzicht auf eine eigene Betriebs-verbrennungsanlage im Bisphenol-Prozeß und der damit erheblichen Kohlendioxid-Emission-Reduktion auch ein Mindereinsatz an Erdgas in der Prozeßbilanz erreicht.

Das erfindungsgemäß hergestellte Kohlenmonoxid hat einen Reinheitsgrad von > 98 Vol.-%. Die Bisphenol-A-Rückstände enthalten ebenfalls Kohlenmonoxid aus den Abluftmengen bzw. Leichtsiederabfällen des Bisphenol-Verfahrens oder halogenfrei arbeitenden Polycarbonatverfahrens.

Durch Einbau des erfindungsgemäß hergestellten hochreinen Kohlenmonoxids in Polycarbonat oder anderen Prozessen kann die Verbrennung bzw. Entsorgung von Restharz, Abluft- und halogenfreier organischer Abfälle eine erhebliche Einsparung am Kohlenmonoxid, z. B. hergestellt durch Verbrennung von Erdgas, bedeuten.

Bei der Herstellung von Bisphenol A fallen Restharzmengen in Höhe von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% an. In Ausnahmefällen können zeitlich befristet, insbesondere bei Prozeßstillständen, Restharzmengen von bis zu

15 Gew.-% anfallen (bezogen auf hergestelltes Bisphenol A).

Der Leichtsiederanfall bei der Herstellung von BPA beträgt bis zu 1 % pro Jahr.

Der Anteil an Kohlenmonoxid entspricht bei einem Restharzanfall von 5 Gew.-% ca. 50% der äquivalenten Kohlenoxidmenge, die zur Herstellung der für Polycarbonat notwendigen Vorprodukte Phosgen bzw. Diphenylcarbonat benötigt wird.

Der Restbedarf der benötigten Kohlenoxid-Menge kann z. B. durch Hinzufügen von Erdgasmengen (CnHm) oder nicht halogenhaltigen, gasförmig, gegebenenfalls flüssigen Abfällen (CnHmOx) aus den Bisphenol- und Polycarbonat-Prozeßabschnitten gedeckt werden.

Die Spezifikation des erfindungsgemäß hergestellten hochreinen Kohlenmonoxids beträgt: CO: > 98 Vol.-%, H₂: < 1 Vol.-%, N₂/Ar: < 2 Vol.-%, H₂O: gesättigt bei 0°C, CH₄: < 50 ppm, CO₂: < 2 Vol.-%.

Die hohe Reinheit des Kohlenmonoxids wird durch thermische Zersetzung von BPA-Rückständen in einer POx-Anlage mit Restharz (z. B. gemäß der EP-A 552 518, < 30% Bisphenol A, > 70% "heavy phenolic process by-products") erreicht: Das erhaltene POx-Gas enthält dann zwischen 40 und 70% CO, zwischen 20 und 40% H₂, zwischen 1 und 10% O₂, zwischen 1 und 15% H₂O, bis 2% CH₄ und zwischen 0 und 1% SO₂. Das Prozeßgas wird dann mit einer Codbox gereinigt. Die Reinigung kann aber auch mit einem COSORB(tm), Membran- oder PSA-Verfahren durchgeführt werden. Man erhält reines CO mit einem Gehalt an CO bis 99 Vol.-%.

Das erhaltene Kohlenmonoxid aus den im Bisphenol-Verfahren oder halogenfrei arbeitenden Polycarbonat-Verfahrens enthaltenden Abgas-/Abfallprodukten entspricht ebenfalls den oben genannten Spezifikationsanforderungen für den Polycarbonat-Prozeß oder auch andere Verfahren wie z. B. die Isocyanat-Herstellung.

Beispiele

Beispiel 1

Die Zusammensetzung des Restharzes beträgt z. B.: Schwefelanteil 400 ppm, 2% Phenol, 40% p,p-Bisphenol A, 10% o,p-Bisphenol A, 23% Chromane, 8% Indane, 5% Leichtsieder.

Eine POx-Anlage wird mit Restharz gemäß obiger chemischer Zusammensetzung gefüttert. Die Kohlenstoffwerte betragen 82,5 Gew.-%, Wasserstoff 7,5%, Sauerstoffgehalt 10,0 ppm und Schwefelgehalt 500 ppm (Dichte: 0,74 kg/m³, GHV: 8266 kcal/kg). Der zugeführte Sauerstoff enthält eine Reinheit von 99,5 Vol.-%, andere 0,5%.

Das erhaltene POx-Gas enthält: 63 Mol-% CO, 32 Mol-% H₂, 2 Mol-% O₂, 2% H₂O, 0,34 Mol-% CH₄, 1,2 Mol-% Argon. (Druck: 17,2 bar(g)).

Eine weitere Reinigung des POx-Gases via eines Kälteaggregates führt bei einer 97,5-%igen CO-Ausbeute zu einer Einspeiserate von 700 kg/h Restharzfeed, einem O₂-Feed von 750 kg/h, Strom-Einsatz von 100 kw/h, einer N₂-fl-Zufuhr von 84 kg/h und einem Dampf-Einsatz von 185 kg/h. Die Reinheit des erhaltenen COs beträgt > 98 Vol.-%.

Beispiel 2

Die Restharzzusammensetzung wie in Beispiel 1. Zu-

sätzlich wird BPA-Abluft eingespeist (Zusammensetzung der BPA-Abluft (150 Nm³/h): 100 ppm Phenol, (0,1% Aceton, 99% N₂).

Die Reinigung des POx-Gases erfolgt wie in Beispiel 1; man erhält ebenfalls reines CO (>98 Vol.-%). 5

Patentanspruch

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung von Kohlenmonoxid mit einem Reinheitsgrad >(größer) 98 Vol.-% aus Bisphenol-A-Rückständen, dadurch gekennzeichnet, daß die Bisphenol-A-Rückstände thermisch bei einer Temperatur von 1000 bis 1600°C und einem Druck von 20 bis 80 bar gespalten werden. 10 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -